SMED Rapport 8 2024

# Mikroplastanalyser på avloppsvatten och bioslam

Mikael Ericsson, IVL

Mikael Olshammar, IVL

Avtal: 04273-23

**På uppdrag av Naturvårdsverket**

Utgivare: Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut

Adress: 601 76 Norrköping

Startår: 2006

ISSN: 1653-8102

*SMED utgör en förkortning för Svenska MiljöEmissionsData, som är ett samarbete mellan IVL Svenska Miljöinstitutet, Statistikmyndigheten SCB, Sveriges lantbruksuniversitet (SLU) och Sveriges meteorologiska och hydrologiska institut (SMHI). Samarbetet inom SMED inleddes 2001 med syftet att långsiktigt samla och utveckla den svenska kompetensen inom emissionsstatistik kopplat till åtgärdsarbete. På uppdrag av Naturvårdsverket samt Havs- och vattenmyndigheten säkerställer SMED framtagandet av underlag till Sveriges internationella rapportering avseende utsläpp till luft och vatten, avfall, farliga ämnen, buller samt åtgärder. Miljöstatistik tas även fram för nationella och regionala behov, såsom för uppföljningen inom det svenska miljömålssystemet där SMED bidrar med underlag till både etappmål och miljökvalitetsmål. SMED utvecklar även nya metoder och tar fram statistik för uppföljning av Sveriges nationella avfallsplan och avfallsförebyggande program. Mer information finns på SMED:s webbplats www.smed.se.*

# Sammanfattning

I detta projekt har mikroplastförekomst undersökts i inkommande och utgående avloppsvatten samt bioslam vid Henriksdals och Käppala reningsverk samt på IVL:s försöksanläggning SWIC i Stockholm. Metodutveckling av provtagning och upparbetning av större provvolymer har under projektets gång genomförts på SWIC.

Eftersom det uppdaterade avloppsdirektivet (EU, 2024) ställer krav på att förekomst av mikroplast regelbundet ska mätas i avloppsvatten och slam på avloppsreningsverk större än 10 000 personekvivalenter (pe), men metoder för provtagning, upparbetning och analys ännu inte bestämts är det viktigt att utvärdera de tillgängliga och kostnadseffektiva analysmetoder som finns på kommersiella laboratorier. Projektet har därför vid mätningarna i denna studie främst använt analysmetoden pyrolys GC/MS som uppfyller dessa kriterier samt är tillämplig för att kvantifiera halten av mikroplaster och gummipartiklar.

Totalt 25 samlingsprover togs vid fyra olika provtagningskampanjer och skickades för analys till de två kommersiella laboratorier i Sverige som erbjuder mikroplastanalyser (Eurofins och ALS).

Av de 10 prover som Eurofins analyserade kunde mikroplast kvantifieras i sex prover med högst halt för gummi (polyisopren). I två slamprover var TS-halten för hög (>5%) för att analysen skulle kunna genomföras med labbets upparbetningsmetod och i ett inkommande och ett utgående prov från SWIC fanns inga mikroplastkoncentrationer över rapporteringsgränsen. ALS analyserade 15 prover och kunde bestämma mikroplast i tio av dessa varav högst halt detekterades för gummi (EPDM) i två inkommande prov samma dag vid Käppala. I ett slamprov, ett inkommande och ett utgående prov från SWIC fanns inga mikroplaster över detektionsgräns.

Då många analyser visade mycket låga eller inga mikroplasthalter över rapporteringsgränsen ökades provvolymen vid det sista provtillfället till 25 liter inkommande vatten med hjälp av en trycksatt filtreringsmetod som utvecklades inom projektet på SWIC. Analysresultaten var trots denna åtgärd under rapporteringsgränsen för två av tre delprov. Även då dessa prover filtrerades med 100 mikrometer filter och på så sätt exkluderade mycket små partiklar är resultaten inte realistiska både utifrån den stora variationen mellan delproven och i jämförelse med resultat från andra studier.

I denna studie har vi trots relativt många prover och analyser med låga teoretiska rapporteringsgränser fått så få resultat och i många fall orealistiska resultat utifrån ungefärlig förväntad halt att vi har svårt att sätta tilltro till analysresultaten, även efter flera avstämningar med både ALS och Eurofins.

För att utöka provvolymen på de delströmmar som kräver större provvolymer än vad som är praktiskt möjligt att skicka i vätskefas till analys bedöms filtrering i filterkolonn med lösa metallfilter vara en fungerande metod. Filtren kan efter filtrering skickas på analys i petriskålar och flera filter kan användas till samma prov.

Andra möjliga metoder för upparbetning av större provvolymer kan vara kemisk behandling med enzym följt av filtrering. Kaskadfiltrering genom lösa trumfilter enligt standard utvecklad av American Society for Testing and Materials ses också som en lovande metod, men har inte kunnat utvärderas i denna studie (ASTM International, 2020). ASTM har konstaterat att det krävs mycket stora provvolymer för att minimera standardavvikelsen men att detta kan åstadkommas med en relativt enkel och robust metod. Vi bedömer att denna metod vore intressant att utvärdera i kommande studier.

Kemisk upparbetning med Fentonreagens har visat sig effektiv och praktiskt genomförbar på större provvolymer, men kräver efterföljande densitetsseparation vilket inte bedöms vara genomförbar i större skala på reningsverk.

Då analysresultat både från Eurofins och ALS generellt genom studien visat på orimligt låga halter borde fortsatta försök göras med syfte att undersöka osäkerheten i mikroplastanalyser i avloppsvatten genom jämförande analyser från samma prov med stor provvolym vid flera laboratorier varav ett avancerat referenslaboratorium så som Aalborg universitet, vilka medverkat i flera tidigare forskningsstudier rörande mikroplast och som då rapporterat betydligt högre halter mikroplast i avloppsvatten. Avancerade analyser bör kompletteras med föregående manuella översiktliga analyser i stereomikroskop, då flera exempel finns där mikroplaster identifierats i mikroskop men inte vid instrumentanalyser, troligen för att provvolymen som instrumenten kan hantera är för liten.

# Innehåll

**SAMMANFATTNING** **4**

**INNEHÅLL** **6**

**BAKGRUND** **7**

**SYFTE OCH MÅL** **8**

**GENOMFÖRANDE OCH METODIK** **9**

Metodutveckling vid SWIC för provtagning och upparbetning av prover 9

Filtrering vid provtagning 10

Kemisk upparbetning av prov 14

Provtagning för analys av mikroplast vid tre reningsverk 17

Provtagningsförfarande 18

Upparbetning av prover och analys vid externa laboratorier 21

Eurofins 22

ALS 22

**RESULTAT** **24**

**DISKUSSION** **28**

**REFERENSER** **33**

# Bakgrund

I SMED:s uppdrag ”Kartläggning och rapportering av data från ARV” ingick att undersöka möjligheten att samla in mikroplastdata från kommunala avloppsreningsverk (ARV) och att identifiera vilken specifik kringinformation som behöver dokumenteras baserat på hur det är tänkt att dessa data kommer att användas och rapporteras framöver. I projektspecifikationen ingick även att ta fram en rapporteringsmall för dessa data.

Under genomförandet av projektet har konstaterats att det inte förekommer några kontinuerliga mikroplastundersökningar för att samla in data vid svenska reningsverk. De projektundersökningar som gjorts har genomförts på så olika sätt både avseende provtagning, provupparbetning och analysmetod att de inte är jämförbara.

Det finns därför behov av att ta fram förbättrat underlag med harmoniserad metod för att studera förekomst och variation av mikroplast i inkommande- och utgående avloppsvatten samt slam. Detta speciellt eftersom det uppdaterade avloppsdirektivet (EU, 2024) ställer krav på att mäta förekomst av mikroplast i inkommande och utgående avloppsvatten samt slam på ARV större än 10 000 personekvivalenter (pe). Direktivet anger däremot inte hur provtagning och analys ska gå till - varför resultaten från denna studie kan tjäna som underlag.

# Syfte och mål

Studien syftar till att översiktligt undersöka förekomst och variation av mikroplast i avloppsvatten och slam från avloppsreningsverk med främst analysmetoden pyrolys gaskromatografi masspektrometri (pyrolys GC-MS) för kvantitativ bestämning av mikroplast inklusive gummipartiklar. Detta har gjorts i tidigare studier men det statistiska underlaget är bristfälligt. Denna studie syftar därför till att utöka det underlaget och bättre utvärdera tillämpningen av analysmetoden genom att ta prover från tre reningsverk vid flera tillfällen och analysera proverna vid två olika laboratorier.

För att möta kommande krav på att mäta mikroplaster på alla ARV större än 10 000 pe krävs enkla och robusta provtagningsmetoder med tillfredställande statistisk säkerhet. För vissa delströmmar krävs stora provvolymer och provtagningsförfarandet kan därför bli komplext. Denna studie syftade därför också till att undersöka och utveckla metoder för provtagning och upparbetning som kan ske i samband med provtagning på avloppsreningsverk.

# Genomförande och metodik

För att erhålla representativa resultat togs prover från avloppsvatten och bioslam vid de stora reningsverken i Stockholm: Henriksdal och Käppala. Prover togs även på IVL Svenska Miljöinstitutets försöksanläggning Sjöstadsverket (SWIC), som får sitt avloppsvatten från Ladugårdsgärdet, Hjorthagen samt delar av Östermalm innan det leds vidare till Henriksdals reningsverk.

Provtagningar genomfördes i fyra mätkampanjer med analys av prover och resultat emellan för att kunna justera kommande provtagning baserat på erhållna resultat (Tabell 3).

Provtillfälle 1 till 3 genomfördes enligt analysföretagens (Eurofins och ALS) standardutförande där flytande prov skickades för analys i glasflaskor. Provtillfälle 4 skedde delvis med en alternativ metod som utarbetades på SWIC där inkommande avloppsvatten filtrerades på metallfilter varpå filtren skickades på analys.

Flera metoder för provtagning och upparbetning av prover i anslutning till provtagningsplatsen utforskades i syftet att utöka provvolymen och därigenom ge en acceptabel statistisk säkerhet av förekomsten av mikroplast i olika delflöden.

## Metodutveckling vid SWIC för provtagning och upparbetning av prover

Prover på en eller ett par liter går bra att skicka på analys i glasflaskor men för flera av de delflöden i avloppsreningsprocessen där mikroplastanalys är aktuell krävs en betydligt större provvolym för att erhålla ett statistiskt säkert resultat (Al-Azzawi et al., 2022). Detta då plastpartiklar kan vara relativt stora och förekomma mera sällan i avloppsvattnet.

De flöden som främst är av intresse för analys av mikroplaster är inkommande avloppsvatten till reningsverken, utgående renat vatten samt avlägsnat slam. Den plast som kommer till avloppsreningsverken förväntas också lämna verken, fast i olika delströmmar. Dock kan det ske någon form av nedbrytning av plast, främst då i rötningsprocesser (Mahon et al., 2017). Även rens från primär rening, exempelvis silar och galler, kan innehålla stora mängder plast, då främst större partiklar.

Utmaningen vid provtagning och analys av de olika delströmmarna är att provmatrisen ofta skiljer sig åt markant. Utgående renat vatten förväntas ha mycket låga halter av mikroplast och då i form av små partiklar vilket

innebär att en stor provvolym måste analyseras (Reddy and Nair, 2022). Även inkommande avloppsvatten är vanligtvis relativt utspätt och en upparbetning kan vara nödvändig.

Provtagning kan ske genom stickprov eller samlingsprov där dygnsvariationen innefattas. Detta sker vanligtvis med en automatisk provtagare som tar kontinuerliga delprover under exempelvis ett dygn.

### Filtrering vid provtagning

Filtrering är en metod som kan användas för att upparbeta ett stort prov i nära anslutning till provtagningspunkten. Filtren som provet filtrerats igenom kan efter att provet filtrerats skickas till analys. Alternativt kan det filtrerade materialet på filterytan lösas upp i en mindre volym destillerat vatten för att åstadkomma ett koncentrerat prov.

Vid val av filter finns flera aspekter att ta hänsyn till:

- Porstorleken på filtret bestämmer storleken på de partiklar som innefattas i analysen. Alla partiklar som är mindre än porstorleken på filtret kan passera och ingår därigenom inte i analysen. Dock bildas det ofta ett filtrerande skikt på filterytan av exempelvis organiskt material som fångar upp även mindre partiklar (Magnusson, n.d.). Porstorleken behöver eventuellt anpassa till vilket delflöde som ska analyseras.
- Filterdiametern behöver anpassas och beror av porstorleken. En större filterdiameter innebär att mer prov kan passera innan filterytan sätter igen men hänsyn måste tas till hur stora filter som rent praktiskt kan skickas till labb för analys. Om filtren löses upp i en ny provvolym på plats kan sannolikt större filter användas.

Vid försök med filtrering av prover på SWIC användes metallfilter av olika dimensioner och porstorlekar. I huvudsak tre olika typer utrustning för filtrering användes; lösa trumfilter, filterkolonn och vakuumfiltrering.

#### *Trumfilter*

Olika trumfilter där metallfilter är fäst i en trumma och där prover kan hällas genom filtret likt en sil användes initialt för att utvärdera filtrerbarheten hos inkommande avloppsvatten. På SWIC filtrerades inkommande avloppsvatten genom trumfilter med diametern 200 mm och porstorlekar mellan 0,3 mm och 3 mm. Slutsatsen efter försöken var att ca 25 liter vatten med relativ enkelhet kunde passera genom ett 0,3 mm filter utan att sätta igen.

Provtagning med trumfilter används som metod för provtagning av mycket stora volymer avloppsvatten och metoden är framtagen av ASTM (American Society for testing and Materials) (ASTM International, 2020). Denna metod har dock inte testats i denna studie.

### *Filterkolonn*

För filtrering på metallfilter med filterdiameter 60 mm användes en filterkolonn som konstruerats av IVL där möjligheten finns att montera två filter i följd för s.k. kaskadfiltrering. Vid kaskadfiltrering filtreras provet genom en serie filter med successivt minskande porstorlek där det första filtret fångar upp större partiklar och nästkommande mindre osv. En slangpump (Watson Marlow u520) kopplades till utloppet i botten på kolonnen och pumpade prover genom kolonnen uppifrån och ner (Figur 1).

*Figur 1 Filterkolonn kopplad till slangpump. Prov sugs från provkärl (tillbringare på bilden).*

*Figur 2 Filter med porstorlek 800 µm och 150 µm efter filtrering i filterkolonn.*

Vid ett första försök filtrerades ett stickprov av inkommande avloppsvatten genom två filter i serie, 800 µm följt av 150 µm och 5 liter kunde filtreras innan filtren satte igen (Figur 2).

*Figur 3 100 µm filter efter filtrering av inkommande avloppsvatten vid låg belastning.*

*Figur 4 100 µm filter efter filtrering av inkommande dygnsprov.*

Vid nästa försök användes endast ett filter med 100 µm porstorlek.

Två prover med inkommande vatten filtrerades för att undersöka skillnaden i filtrerbarhet av stickprov vid låg inkommande belastning jämfört med dygnsprov.

1. Ett 25 liters stickprov togs kl. 12 den 19/9 på SWIC, då inkommande belastning vanligtvis är som lägst. Provet kunde med enkelhet filtreras genom ett filter (Figur 3).
2. Ett samlat dygnsprov av inkommande vatten från 17/9 filtrerades. 9 liter prov kunde filtreras innan filtret satte igen (Figur 4).

Resultatet tydde på att halten suspenderat material var mycket lägre under vissa tidpunkter och att ett samlat dygnsprov är att föredra.

För att ytterligare öka volymen prov som kunde filtreras genom ett filter testades en metod där provet filtrerades tills dess att filtret började sätta igen. Detta kunde konstateras genom att flödet ut från kolonnen minskade märkbart. Pumpflödet vändes då och det filtrerade vattnet pumpades baklänges genom kolonnen och backspolade på så sätt filtret. Efter ca 10 sekunder med backspolning vändes pumpflödet åter. Cykeln upprepades tills det att backspolningen inte gav någon effekt. Denna metod möjliggjorde att den filtrerade volymen genom ett filter kunde i det närmaste fördubblas. Metoden förutsätter att hela provvolymen som ska filtreras bestäms och mäts upp på förhand och att hela den provvolymen sedan filtreras.

En ytterligare metod som testades var att samla 100 liter inkommande avloppsvatten i en cylindrisk tank. Vattnet tilläts sedan sedimentera under 12 timmar. Efter detta filtrerades supernatanten[1] till dess att endast sedimenterat slam återstod. Sedimentet hälldes sedan till ett 2 liters provkärl och tilläts sedimentera ytterligare varpå ytterligare supernatant kunde filtreras. Efter detta återstod 250 ml slam.

Med denna metod kunde 100 liter inkommande avloppsvatten koncentreras till ett prov bestående av dels 250 ml slam, dels det filter som används för filtrering av supernatant.

*Figur 5 Supernatant filtreras efter sedimentering av 100 liter inkommande vatten.*

*Figur 6 Återstående slam efter uppkoncentrering.*

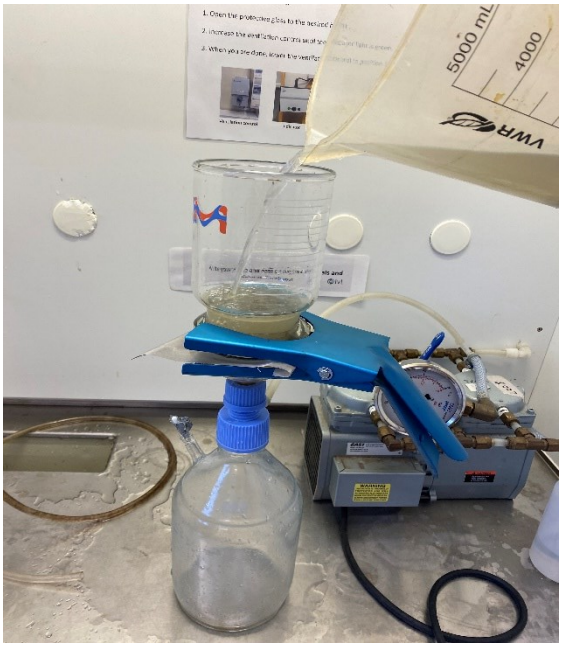
### *Vakuumfiltrering*

För att utvärdera filtrerbarheten på prover med mindre volym användes vakuumfiltreringsutrustning i labb. En vakuumpump skapar vakuum i en glasflaska där ett filter är monterat i flaskans kork och provet kan hällas i en kopp ovanför filtret. Denna utrustning lämpar sig för att filtrera provvolymer upp till 5 liter och filterdiametern är 80 mm (Figur 7).

Ett filtreringsförsök utfördes med metallfilter med porstorlek på 75 µm där ca 4 liter inkommande avloppsvatten kunde filtreras med ett undertryck på -0,63 Bar.

[1] Det vill säga den klara väskan (klarfasen) ovanpå det sedimenterade materialet.

I försök med kemisk upparbetning utfördes flera filtreringar med vakuumfiltreringsutrustning, då med glasfiberfilter med porstorlek 1,6 µm.




*Figur 7 Vakuumfiltreringsutrustning används för filtrering av inkommande avloppsvatten på metallfilter.*

### Kemisk upparbetning av prov

Flera metoder för kemisk upparbetning av prover utfördes i syfte att bryta ner organiskt material i en större provvolym för att förenkla efterföljande filtrering.

#### *Jämförelse mellan kemikalier för att öka filtrerbarheten*

Inkommande avloppsvatten behandlades kemiskt på tre olika sätt och filtrerades därefter med glasfiberfilter med porstorlek 1,6 µm. Dessa filter med mycket liten porstorlek valdes endast i syfte att utvärdera filtrerbarheten efter kemisk behandling av ett relativt litet prov. Det antogs att en förbättrad filtrerbarhet med 1,6 µm filter skulle få liknande effekt på filter med större porstorlek.

Vid filtreringen mättes volymen filtrat som passerat filtret efter att filtret var helt igensatt. Halten av suspenderat material för de olika kemiskt behandlade proverna analyserades också. De olika kemiska behandlingarna var:

- Svavelsyra (500 g/l) tillsattes till 1 liter prov till en koncentration av 10 %. Efter ett dygn filtrerades provet
- Hypoklorit (100-150 g/l) tillsattes till 1 liter prov till en total koncentration av ca 3 %. Efter ett dygn filtrerades provet.

- För Fentonbehandling pH-justerades 680 ml prov med svavelsyra till pH 3. Därefter tillsattes järnsulfat heptahydrat 1 % och väteperoxid 8,38 % baserat på Ayoub2022). Efter ett dygn filtrerades provet.
- Obehandlat vatten filtrerades som referens.

Efter filtrering konstaterades att Fentonreagens hade ökat filtrerbarheten med 152 % jämfört med obehandlat vatten (Tabell 1). Dock ökade även halten suspenderat material med 68 %, troligtvis pga. det järnslam som bildas vid Fentonprocessen.

*Tabell 1 Filtrerad volym prov innan igensättning av filter och TSS-halt före och efter kemisk behandling*

| | Obehandlat | Svavelsyra 10% | Hypoklorit 3% | Fenton |
|---|---|---|---|---|
| Filtrerat prov, ml | 270 | 270 | 320 | 680 |
| TSS mg/l | 314 | 418 | 354 | 516 |

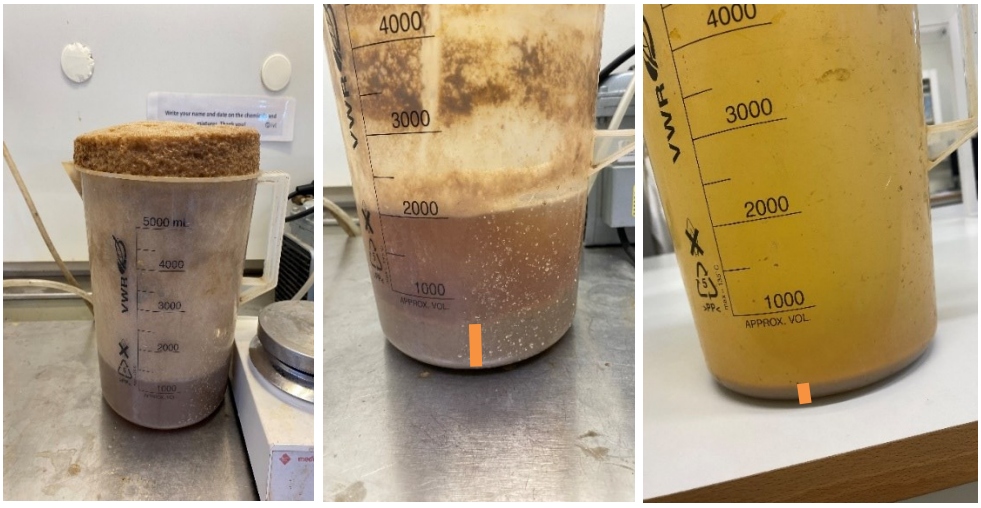
*Figur 8 Glasfiberfilter efter filtrering av kemiskt upparbetade prover av inkommande avloppsvatten.*

***Optimal dosering av Fentonreagens***

Initiala försök med Fentonreagens visade att filtrerbarheten kunde förbättras avsevärt men att det bildades en betydande mängd järnslam. När filterdiametern minskas kommer järnslammet troligen sätta igen filterytan. I ett försök att optimera Fentonreaktionen med låg produktion av järnslam beräknades en optimal dos av väteperoxid och järnsulfat utifrån uppskattad halt COD baserat på Tiwari2013) (Tabell 2). Vid reaktionen bildades mycket skum och efter tolv timmar hade en stor mängd järnslam bildats (Figur 9)

*Tabell 2 Blandning av Fentonreagens i inkommande vatten och överskottsslam.*

| | Inkommande vatten | Överskottsslam (WAS) | |
|---|---|---|---|
| COD prov uppskattat | 500 | 6 000 | mg/l |
| Provvolym | 2 000 | 2 000 | ml |
| Molkvot $H_2O_2$/Fe | 10 | 10 | |
| Tillsatt järnsulfatheptahydrat | 1,74 | 20,89 | g |
| Teoretisk dos $H_2O_2$ | 2,13 | 2,13 | mg$H_2O_2$/mgCOD |
| Tillsatt $H_2O_2$ | 2,13 | 25,56 | g |




*Figur 9 Från vänster till höger: Fentonreaktion i WAS, WAS 12 timmar efter Fentontillsats, Inkommande vatten 12 timmar efter Fentontillsats. (Nivå slamfällning markerat i orange)*

Det konstaterades att fentonbehandling är en effektiv metod för att bryta ner det organiska material som sätter igen filter. Fentonreagens är också förhållandevis skonsamt både ur hälso- och miljösynpunkt. Dock bildas ett järnslam i reaktionen och detta kommer i sin tur sätta igen filtren. Fentonbehandling bör därför följas av densitetsseparation för att plastpartiklar i järnslammet ska frigöras och flyta till ytan. För detta används olika typer av salter för att öka densiteten i vattenfasen. Vanligt koksalt kan användas för detta ändamål, men för att åstadkomma en tillräckligt hög separation som innefattar alla plastsorter krävs salter som pga. hälso- och kostnadssynpunkt inte lämpar sig att användas på större provvolymer (Rani et al., 2023).

# Provtagning för analys av mikroplast vid tre reningsverk

Prover togs från inkommande avloppsvatten, returslam i biosteget, primärslam och på renat utgående vatten.

Inkommande avloppsvatten togs efter rensgaller på SWIC (6 mm spaltvidd) och Käppala (3 mm spaltvidd). På Henriksdal togs prov innan rensgaller på helt orenat avloppsvatten, då det inte var möjligt att provta efter rensgaller vid provtagningstillfällena.

På alla verk togs prover på bioslam i returslamflödet, alltså det oavvattnade bioslam som pumpas tillbaka från sista steget av biosteget till det första.

På SWIC togs primärslam vid pumpning av slam från botten av försedimentationstanken. Primärslammets TS-halt analyserades på labb på SWIC till 2,63%.

Utgående vatten från Henriksdal och från SWIC har membranfiltrerats genom membran med 40 nm nominell porstorlek (MBR). På Käppala togs utgående prov efter sandfilter som effektivt avskiljer partiklar.

Provtagning på de olika verken skedde under perioden december 2023 till oktober 2024 och proven skickades för analys hos Eurofins och ALS (Tabell 3).

*Tabell 3. Provtagning och analys av mikroplast i avloppsvatten. Alla prover skickades i 1-liters glasflaskor förutom där annat anges.*

| Provtillfälle | Datum | Provtagningspunkt | Antal prov | Laboratorium (analys med PyGCMS) | Laboratorium (analys med µFTIR) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2023-12-29 | Inkommande SWIC | 1 | Eurofins | |
| 1 | 2023-12-29 | Returslam SWIC | 1 | Eurofins | |
| 2 | 2024-01-31 | Inkommande Henriksdal | 2 | 1 ALS , 1 Eurofins | |
| 2 | 2024-01-31 | Utgående Henriksdal | 2 | 1 ALS, 1 Eurofins | |
| 2 | 2024-01-31 | Returslam Henriksdal | 2 | 1 ALS, 1 Eurofins | |
| 2 | 2024-01-29 | Inkommande Käppala | 1 | ALS | |
| 2 | 2024-01-29 | Utgående Käppala | 1 | ALS | |
| 2 | 2024-01-29 | Returslam Käppala | 1 | ALS | |
| 3 | 2024-03-27 | Utgående SWIC | 2 | 1 ALS , 1 Eurofins | |
| 3 | 2024-03-27 | Inkommande SWIC | 3 | 1 ALS , 2 Eurofins | |
| 3 | 2024-03-27 | Returslam SWIC | 2 | 1 ALS , 1 Eurofins | |
| 3 | 2024-03-27 | Inkommande Käppala | 3 | 2 ALS , 1 Eurofins | |
| 4 | 2024-09-30 – 2024-10-01 | Inkommande SWIC | 3 filter | 3 ALS | 1 ALS |
| 4 | 2024-10-01 | Primärslam SWIC | 1 | 1 ALS | 1 ALS |
| | | **Totalt antal prover** | **25** | | |

## Provtagningsförfarande

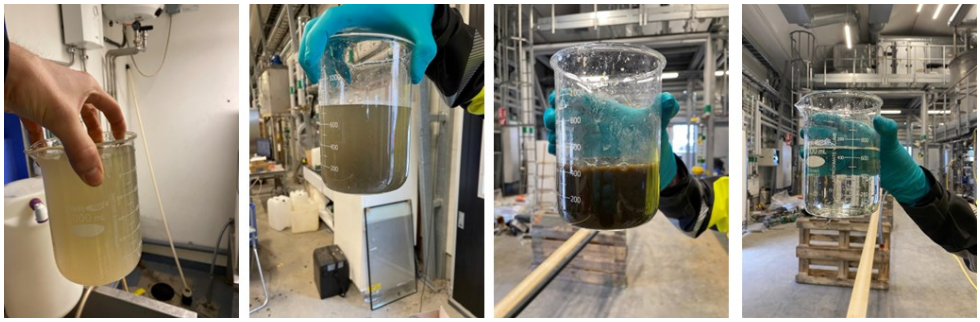
För inkommande vatten till SWIC vid provtillfälle 4 togs dygnsprov som filtrerades. Därefter skickades filtren till analyslabb. Alla andra prover togs som stickprover och skickades till analyslabb i flytande form i glasflaskor.

### *Provtagning i glasflaska*

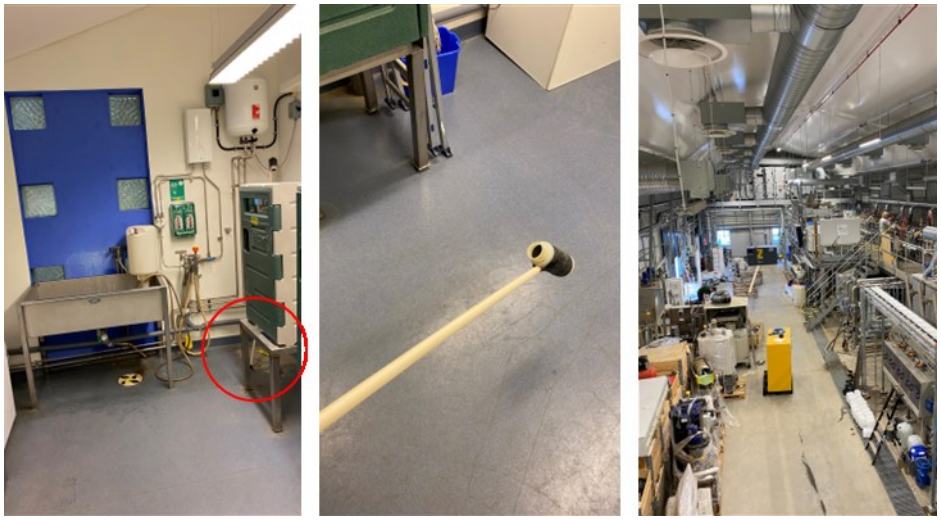
För att minimera risk för kontaminering av plastartiklar var rekommendationen från både Eurofins och ALS att provtagaren skulle undvika att bära kläder med fleecematerial och om möjligt använda bomullskläder. Av praktiska skäl var detta inte möjligt då det krävs kläder med varsel på Käppala och Henriksdal. Vid provtagningstillfällena bar provtagaren skaljacka av 100% polyester, dock utan fleece. Byxorna var tillverkade av en blandning av polyester och bomull.

För uppsamling av prov användes i möjligaste mån en 1-liters glasbägare (Figur 10). Dock krävdes det provuppsamling med plastbägare ämnade för specifika provtagningspunkter på inkommande Henriksdal, returslam Henriksdal och på inkommande Käppala. Dessa provtagningskärl var

monterade på plaströr för att kunna nå ner till flödet, till exempel genom luckor. Volymen på plastkärlen var ca 400–600 ml (Figur 11).



*Figur 10 Prover från vänster till höger: Inkommande Käppala, inkommande SWIC, returslam SWIC och utgående SWIC*



*Figur 11 Till vänster: provpunkt för inkommande avloppsvatten på Käppala reningsverk via en lucka i golvet. Mitten: provtagningsstav Käppala inkommande. Till höger: processhall på SWIC.*

### *Provtagning och upparbetning med filtrering*

Analysresultat från provtillfälle 1–3 gav ingen tydlig sammanhängande bild av förekomsten av mikroplaster i olika protagningspunkter och resultaten varierade kraftigt mellan olika verk. Inkommande vatten analyserades exempelvis vid åtta olika tillfällen och resultaten var jämnt spridda mellan under detektionsgräns och 1 520 µg/l.

Vid provtillfälle 4, i ett försök att förbättra och kontrollera den statistiska säkerheten av analys av inkommande vatten utfördes därför en upparbetning av tre 25 liters delprover från ett samlat dygnsprov, en så kallad triplikatanalys.

Ett 75 liter stort dygnsprov togs i en plasttank med hjälp av en automatisk provtagare som pumpade 12 prover per timme från inloppstanken efter grovsilen på SWIC. Provtagningen pågick under 24 timmar och därefter delades provet i tre delprover under konstant omrörning med provvolymen

25 liter vardera. Varje delprov filtrerades sedan med 100 µm metallfilter i filterkolonnen med metoden för filtrering/backspolning som beskrivs i kapitlet *Filterkolonn*. När ett filter var helt igensatt byttes det mot ett nytt, och så vidare ända tills hela delprovet var filtrerat. Till två av delproven gick det åt tre filter och till det tredje, fyra filter. Filtren för respektive delprov skickades på analys.

### *Eurofins*

Till Eurofins krävdes för varje prov 2 liter provvolym uppdelat i två 1-liters mörka glasflaskor med plastkork. Då bägaren som användes för provuppsamling var en liter, kunde inte en total provvolym uppsamlas direkt utan provet togs i omgångar från det aktuella flödet under ca 30 sekunder tills båda flaskorna var fulla. För de provpunkter där det användes plastkärl fylldes dessa med prov och tappades över till 1-litersbägaren och därefter till glasflaskorna.

Eurofins krävde även en materialblank för varje provtagningstillfälle, vilket innebär att en extra provflaska lämnades försluten och skickades tillbaka för analys. Eurofins rekommenderade även en fältblank som tillval. Fältblanken bestod av en tom provflaska som öppnades under provtagningstillfället för att samla upp eventuella luftburna plast- eller gummipartiklar i miljön runt provtagningspunkten. När provtagningen var klar förslöts flaskan åter och skickades för analys. Vid provtagning på SWIC stod fältblanken öppen på en plats under hela provtagningstillfället, detta för att provpunkterna ligger ca tio meter ifrån varandra. På Henriksdal behöver man förflytta sig betydligt längre mellan provpunkterna och fältblanken öppnades och förslöts på alla tre provtagningspunkter. Fältblank skickades till Eurofins vid provtillfälle 1 och 2, men inte vid provtillfälle 3 (se Tabell 3).

### *ALS*

Till ALS krävdes 1 liter provvolym i mörk glasflaska med plastkork. Till skillnad från Eurofins levererades aluminiumfolie med provflaskorna som skulle placeras på glasflaskans mynning innan den förslöts med plastkorken efter att flaskan fyllt med prov. ALS erbjöd inte materialblank eller fältblank. I övrigt var förfarandet vid provtagning detsamma som för Eurofins.

Till ALS skickades även filter från provtillfälle 4. Filtren lades i petriskålar av glas som förslöts och skickades till analyslabbet.

# Upparbetning av prover och analys vid externa laboratorier

Eftersom mikroplaster är beständiga kan avloppsprover lagras i kylrum. I detta fall skickades dock proverna direkt efter varje mätkampanj.

Ett generellt problem med alla metoder för mikroplastanalys är störningar som kan uppkomma på grund av förekomst av annat material. För analys av mikroplast i orena prover som avloppsvatten och bioslam krävs därför upparbetning av provet på labb för att bryta ned oönskat organiskt material och avskilja oorganiskt material.

De analytiska tekniker som använts inom projektet för mikroplastanalys tillhör två distinkta kategorier:

**Infraröda (IR) eller Raman-optiska mikrospektroskopimetoder.**
Dessa tekniker kan identifiera polymertyp i enskilda partiklar och dessutom ge information om dess storlek och form. För dessa tekniker krävs jämförelse av partikelspektra mot ett referensbibliotek av spektra från kända polymerer. Den lägsta detekterbara partikelstorleken som fortfarande tillåter polymeridentifiering beror på metoderna (IR eller Raman) och det aktuella instrumentet. I detta projekt har enbart µFTIR (mikro Fourier Transform Infrared) använts.

**Termoanalytiska metoder (t.ex. pyrolys GC-MS).**
Dessa tekniker kan identifiera de polymerer som förekommer i ett prov och kvantifiera den totala massan för respektive polymertyp. När det gäller termoanalytiska metoder kräver identifikation av polymerkomposition en jämförelse av polymerernas termiska nedbrytningsprodukter mot ett masspektrabibliotek av pyrolysprodukter från kända polymerer. Kvantifiering av identifierade polymerer kräver en kalibrering för varje polymer av intresse mot standardiserat referensmaterial. Enbart termoanalytiska metoder kan inte ge information om partikelantal, storlek eller form, då partiklarna förgasas. Termoanalytiska metoder har ingen inneboende nedre detektionsgräns för partikelstorlek, utan begränsas av dess lägsta massdetektionsnivåer.

Eftersom massavskiljning är viktigare än antalet partiklar för att bedöma effektiviteten i en reningsprocess valdes i denna studie främst pyrolys GC-MS som analysmetod. Ett reningsverk avskiljer effektivt huvuddelen mikoplaster sett till vikt (Tumlin and Bertholds, 2020), men reningsprocessen skulle kunna generera fler mikroplastpartiklar sett till antal genom sönderdelning av t.ex. fibrer till mindre partiklar.

Vid provtillfälle 4 utfördes förutom pyrolys GC-MS även µFTIR dels på ett av de filtrerade delproven på inkommande vatten SWIC, dels på primärslam från SWIC.

Det finns för närvarande två kommersiella labb på den svenska marknaden som erbjuder mikroplastanalyser i avloppsvatten och slam med pyrolys GC-MS och µFTIR. Dessa är ALS och Eurofins. I båda fallen utförs analyserna dock i annat land (Malaysia och Norge). Även om de erbjuder samma analysmetod använder de olika upparbetningsmetoder och analysprotokoll, vilka beskrivs nedan.

### Eurofins

Sedan 2018 har Eurofins[2] erbjudit pyrolys GC-MS för analys av mikroplast. Metoden ger kvantitativa resultat (µg/l) för 17 parametrar (polymerer) inklusive gummipartiklar, se Tabell 4. Analyspaketet kostar 8 004 kr per prov.

Eurofins använder huvudsakligen KOH (kaliumhydroxid)-behandling baserat på Lusher et al., (2017), men även andra metoder för till exempel cellulosanedbrytning kan tillämpas under upparbetningen. Filtrering av avloppsvatten- och slamprover utförs vanligen över ett 27 µm metallfilter, med möjligheten att gå ner till 0,7 µm om labbet bedömer provmaterialet som lättfiltrerat[3].

### ALS

ALS erbjuder ackrediterade mikroplastanalys med mikro-Fourier transform infraröd spektrosopi (µFTIR) och pyrolys GC-MS. Metoderna är ackrediterade för avloppsvatten och de arbetar med att utöka ackrediteringen till att gälla fler provmatriser[4].

Vid analys av mikroplaster i smutsigt vatten såsom avloppsvatten filtreras provet först genom ett 3 µm metallnät för att materialet sedan resuspenderas i 20 ml ultrarent vatten i 10 minuter. Därefter tillsätts Fenton-reagens (väteperoxid $H_2O_2$ och järnkatalysator) till provet som under 24 timmar bryter ner organiskt material. Provet filtreras sedan genom ett anodiskt filtermembran med 0,2 µm porstorlek innan filtret analyseras med µFTIR och/eller pyrolys GC-MS. Publicerade artiklar vilka använts som referens

---

[2] https://www.eurofins.se/tjaenster/miljoe-och-vatten/nyheter-miljo/analys-av-mikroplast-i-orena-vatten-oxidation-av-naturligt-organiskt-material-nom

[3] Personlig kommunikation med Bo Olsson, Eurofins (2023-11-09)

[4] https://www.alsglobal.se/miljoanalys/analys-av-mikroplast#:~:text=ALS%20erbjuder%20ackrediterade%20mikroplastanalys%20med,till%20att%20g%C3%A4lla%20fler%20provmatriser, personlig kommunikation med Kent Utterström, ALS (2024-08-19).

för provupparbetning och analys inkluderar Corami et al., 2020; Ishimura et al., 2021; Simon et al., 2018 och Zaki et al., 2021.

ALS listpris per prov för mikroplastanalys med pyrolys GC-MS i avloppsvatten eller slam med gummipartiklar är 6 100 SEK per prov. Listpris för µFTIR är även denna 6 100 SEK per prov. Analysparametrar för mikroplast i avloppsvatten och slam med rapporteringsgränser och detektionsgränser sam ALS analyserar framgår i Tabell 4.

*Tabell 4. ALS och Eurofins rapporteringsgränser och detektionsgränser för mikroplast i avloppsvatten analyserade med pyrolys GC-MS (ALS, Eurofins, 2024-04-05). LOR=Rapporteringsgräns, LOD=Detektionsgräns (uppges ej av Eurofins)*

| | | ALS | | Eurofins |
|---|---|---|---|---|
| **Polymer** | **Enhet** | **LOR** | **LOD** | **LOR** |
| Acrylonitrile Butadiene Styrene Copolymer (ABS) | µg | 4,0 | 1,2 | 0,2 |
| Nylon-6 (N-6) | µg | 2,0 | 0,4 | 0,1 |
| Nylon-6,6 (N-66) | µg | 6,0 | 1,5 | 1 |
| Polycarbonate (PC) | µg | 3,0 | 0,7 | 1 |
| Polyethylene (PE) | µg | 18,0 | 5,3 | 0,2 |
| Polyethylene Terephthalate (PET) | µg | 6,0 | 1,6 | 0,2 |
| Polymethyl Methacrylate (PMMA) | µg | 3,0 | 0,6 | 0,2 |
| Polypropylene (PP) | µg | 8,0 | 2,2 | 0,4 |
| Polystyrene (PS) | µg | 2,0 | 0,4 | 0,1 |
| Polyurethane (PU) | µg | 1,0 | 0,0 | |
| Polyvinyl Chloride (PVC) | µg | 10,0 | 2,7 | 3 |
| | | | | |
| Styrene Butadiene Rubber (SBR) | µg | 4,0 | 1,0 | 0,2 |
| Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (EPDM) | µg | 170 | 52,8 | |
| Polybutadien | µg | | | 1 |
| Polyisopren | | | | 1 |

# Resultat

I Tabell 5 och Tabell 6 nedan redovisas resultaten av mikroplastanalyser med pyrolys GC-MS genomförda hos Eurofins och ALS med prover från mätkampanj 1–4. De flesta resultat är under rapporteringsgränsen för analysen (LOR) och många även under detektionsgränsen (LOD). Eurofins kunde inte genomföra analys av två slamprover, då den organiska halten var för hög (>5% TS), därmed kunde inte tillräcklig volym vätska filtreras för att genomföra analysen (markerade med ”-”) i Tabell 5.

*Tabell 5 Analysresultat av mikroplast med pyrolys GC-MS från Eurofins [µg/l]. LOR= rapporteringsgräns, nd: under detektionsgräns.*

| Provtillfälle 1 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Eurofins** | **Enhet** | **LOR** | **IN SWIC** | **Slam SWIC** | **Fältblank** | **IN Henriksdal** | **UT Henriksdal** | **Slam Henriksdal** |
| **Provtagningsdatum** | | | 2023-12-29 | 2023-12-29 | 2023-12-29 | 2024-01-31 | 2024-01-31 | 2024-01-31 |
| Volym | ml | | 1010 | 394 | 1000 | 937 | 975 | - |
| Filterstorlek | µm | | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| Polybutadien | µg/l | 1,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polyisopren | µg/l | 1,0 | <LOR | **841** | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Styrene-butadiene rubber (SBR) | µg/l | 0,2 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| **Sum rubber components** | µg/l | | nd | **841** | nd | nd | nd | - |
| ABS-plast | µg/l | 0,2 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polyamid 6 (PA6) | µg/l | 0,1 | <LOR | **28,6** | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polyamid-6,6 (nylon 66) | µg/l | 1,0 | <LOR | **268** | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polyetentereftalat (PET) | µg/l | 0,2 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polyetylen | µg/l | 0,2 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polykarbonat (PC) | µg/l | 1,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polymetylmetakrylat (PMMA) | µg/l | 0,2 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polypropylen | µg/l | 0,4 | <LOR | <LOR | **19,2** | **23,8** | **11** | - |
| Polystyren | µg/l | 0,1 | <LOR | **35,5** | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| Polyvinylklorid (PVC) | µg/l | 3,0 | <LOR | **657** | <LOR | <LOR | <LOR | - |
| **Summa kvantifierade plastpolymerer** | µg/l | | <LOR | **989** | **19,2** | **23,8** | **11** | - |

| Provtillfälle 2 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Eurofins** | **Enhet** | **LOR** | **SWIC IN** | **SWIC Slam** | **SWIC UT** | **Käppala IN** | **SWIC IN 2** |
| **Provtagningsdatum** | | | 2024-03-27 | 2024-03-27 | 2024-03-27 | 2024-03-27 | 2024-03-27 |
| Volym | ml | | 946 | | 974 | 989 | 999 |
| Filterstorlek | µm | | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| Polybutadien | µg/l | 1,0 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyisopren | µg/l | 1,0 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| Styrene-butadiene rubber (SBR) | µg/l | 0,2 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| **Sum rubber components** | µg/l | | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| ABS-plast | µg/l | 0,2 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyamid 6 (PA6) | µg/l | 0,1 | <LOR | - | <LOR | **5,5** | <LOR |
| Polyamid-6,6 (nylon 66) | µg/l | 1,0 | **15,1** | - | <LOR | <LOR | **146** |
| Polyetentereftalat (PET) | µg/l | 0,2 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyetylen | µg/l | 0,2 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polykarbonat (PC) | µg/l | 1,0 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polymetylmetakrylat (PMMA) | µg/l | 0,2 | **0,4** | - | <LOR | <LOR | **18,9** |
| Polypropylen | µg/l | 0,4 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polystyren | µg/l | 0,1 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyvinylklorid (PVC) | µg/l | 3,0 | <LOR | - | <LOR | <LOR | <LOR |
| **Summa kvantifierade plastpolymerer** | µg/l | | **15,5** | - | <LOR | **5,5** | **164** |

LS analyserade med volymen 500 ml i provomgång 1–2 och eftersom mikroplast är en heterogen förorening valde labbet att inte normalisera resultaten till µg/l, vilket Eurofins gör. För att erhålla jämförbara resultat har ALS-resultaten ändå räknats om till [µg/l] av projektet, se **Fel! Hittar inte referenskälla.**. Vid provtagningsomgång 3 analyserade även ALS på begäran med 1 000 ml provvolym varför dessa resultat inte behövde normaliseras.

*Tabell 6. Normaliserade analysresultat av mikroplast med pyrolys GC-MS från ALS [µg/l]. LOD=detektionsgräns, LOR=rapporteringsgräns*

| Provtillfälle 2 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **ALS** | **Enhet** | **LOR** | **IN Henriksdal** | **UT Henriksdal** | **Slam Henriksdal** | **IN Käppala** | **UT Käppala** | **Slam Käppala** |
| **Provtagningsdatum** | | | 2024-01-31 | 2024-01-31 | 2024-01-31 | 2024-01-29 | 2024-01-29 | 2024-01-29 |
| Volym | ml | | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| Filterstorlek | µm | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Acrylonitrile Butadiene Styrene Copolymer (ABS) | µg/l | 4,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Nylon-6 (N-6) | µg/l | 2,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Nylon-6,6 (N-66) | µg/l | 6,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polycarbonate (PC) | µg/l | 3,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyethylene (PE) | µg/l | 18,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyethylene Terephthalate (PET) | µg/l | 6,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polymethyl Methacrylate (PMMA) | µg/l | 3,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | **12,6** |
| Polypropylene (PP) | µg/l | 8,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polystyrene (PS) | µg/l | 2,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyurethane (PU) | µg/l | 1,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyvinyl Chloride (PVC) | µg/l | 10,0 | <LOR | **20,8** | **24,4** | <LOR | <LOR | <LOR |
| Styrene Butadiene Rubber (SBR) | µg/l | 4,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (EPDM) | µg/l | 170 | **325** | <LOR | **1220** | <LOR | <LOR | **712** |
| **Summa kvantifierade plastpolymerer** | µg/l | | **325** | **20,8** | **1244,4** | <LOR | <LOR | **724,6** |

| Provtillfälle 3 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **ALS** | **Enhet** | **LOR** | **SWIC IN** | **SWIC Slam** | **SWIC UT** | **Käppala IN** | **Käppala IN 2** |
| **Provtagningsdatum** | | | 2024-03-27 | 2024-03-27 | 2024-03-27 | 2024-03-27 | 2024-03-27 |
| Volym | ml | | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Filterstorlek | µm | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Acrylonitrile Butadiene Styrene Copolymer (ABS) | µg/l | 4,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Nylon-6 (N-6) | µg/l | 2,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Nylon-6,6 (N-66) | µg/l | 6,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polycarbonate (PC) | µg/l | 3,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyethylene (PE) | µg/l | 18,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyethylene Terephthalate (PET) | µg/l | 6,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polymethyl Methacrylate (PMMA) | µg/l | 3,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polypropylene (PP) | µg/l | 8,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polystyrene (PS) | µg/l | 2,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyurethane (PU) | µg/l | 1,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyvinyl Chloride (PVC) | µg/l | 10,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Styrene Butadiene Rubber (SBR) | µg/l | 4,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (EPDM) | µg/l | 170 | **1430** | <LOR | <LOR | **1520** | **1420** |
| **Summa kvantifierade plastpolymerer** | µg/l | | **1430** | <LOR | <LOR | **1520** | **1420** |

| Provtillfälle 4 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ALS** | **Enhet** | **LoR** | **IN SWIC filter #1** | **IN SWIC filter #2** | **IN SWIC filter #3** | **Primärslam SWIC** |
| Provtagningsdatum | | | 2024-09-30–2024-10-01 | 2024-09-30–2024-10-01 | 2024-09-30–2024-10-01 | 2024-10-01 |
| Volym | ml | | 25 000 | 25 000 | 25 000 | 1000 |
| Filterstorlek | µm | | 100 | 100 | 100 | 3 |
| Acrylonitrile Butadiene Styrene Copolymer (ABS) | µg/l | 4,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Nylon-6 (N-6) | µg/l | 2,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Nylon-6,6 (N-66) | µg/l | 6,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polycarbonate (PC) | µg/l | 3,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyethylene (PE) | µg/l | 18,0 | <LOR | **3,5** | <LOR | **29,5** |
| Polyethylene Terephthalate (PET) | µg/l | 6,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polymethyl Methacrylate (PMMA) | µg/l | 3,0 | <LOR | **0,4** | <LOR | <LOR |
| Polypropylene (PP) | µg/l | 8,0 | <LOR | **0,9** | <LOR | <LOR |
| Polystyrene (PS) | µg/l | 2,0 | <LOR | **0,1** | <LOR | <LOR |
| Polyurethane (PU) | µg/l | 1,0 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| Polyvinyl Chloride (PVC) | µg/l | 10,0 | <LOR | **0,7** | <LOR | <LOR |
| Styrene Butadiene Rubber (SBR) | µg/l | 4,0 | <LOR | **0,4** | <LOR | <LOR |
| Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (EPDM) | µg/l | 170 | <LOR | <LOR | <LOR | <LOR |
| **Summa kvantifierade plastpolymerer** | µg/l | | <LOR | **5,9** | <LOR | **29,5** |

Resultat från ALS µFTIR-analys för provtillfälle fyra presenteras i Tabell 7.

Totala antalet mikroplast är beräknat per liter prov.

*Tabell 7 µFTIR-analys av filtrerat inkommande vatten till SWIC och primärslam. Endast totala antalet partiklar är normaliserat per liter prov.*

| ALS | Enhet | **IN SWIC filter #3** | **Primärslam SWIC** |
|---|---|---|---|
| **Volym** | ml | 25 000 | 1000 |
| ***Provtagningsdatum*** | | 2024-09-30 – 2024-10-01 | 2024-10-01 |
| Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) | n | n.d | n.d |
| Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) | n | **4** | **2** |
| Polyamide (PA) | n | **8** | n.d |
| Polybutadiene/Butadiene Rubber (BR) | n | n.d | n.d |
| Polycarbonate (PC) | n | n.d | n.d |
| Polyethylene (PE) | n | **4** | n.d |
| Polyethylene Terephthalate (PET) | n | n.d | n.d |
| Polymethyl Methacrylate (PMMA) | n | n.d | **1** |
| Polypropylene (PP) | n | n.d | n.d |
| Polystyrene (PS) | n | n.d | n.d |
| Polytetrafluoroethylene (PTFE) | n | **3** | n.d |
| Polyurethane (PU) | n | **1** | 1 |
| Polyvinyl Chloride (PVC) | n | n.d | 1 |
| Rayon | n | **5** | n.d |
| **Totalt antal mikroplastpartiklar per liter** | **n/l** | **1** | **5** |

# Diskussion

Mikroplastanalyserna gav få resultat över rapporteringsgräns (LOR) och det är därför svårt att jämföra resultaten mellan de olika labben och mellan provtagningarna för att bedöma halter och reningseffektivitet. Vi ser dock en mycket god avskiljning av mikroplast och gummipartiklar (främst EPDM) i de fall resultat förekommer i både inkommande och utgående vatten. I något fall har vi dock högre koncentrationer ut än in (PVC Henriksdal). Detta är dock resultat nära rapporteringsgränsen (LOR) och när vi hittar PVC i både utgående vatten och i slam, men inte i inkommande vatten kan det bero på en intern källa av PVC som rör etc.

Inte heller omfattande upparbetning av 25-liters prover av inkommande avloppsvatten i triplikatanalys gav förbättrade resultat då två av tre delprover var under rapporteringsgränsen. Det delprov som var över rapporteringsgränsen visade mycket låga halter mikroplast. Detta kan delvis förklaras av den relativt stora porstorlek (100 µm) som användes vid filtrering av provet i samband med provtagning. µFTIR-analysen av samma prov visade på endast en partikel per liter, vilket är mycket lågt i jämförelse med tidigare svenska och internationella studier (Sheriff et al., 2023; Tumlin Bertholds, 2020).

Både pyrolys GC-MS- och µFTIR-analys av primärslam från SWIC visade på extremt låga halter/antal mikroplast. Mätningar på Käppala och Ryaverket visade på >10 000 ggr fler plastpartiklar i blandat primär- och bioslam (Tumlin  Bertholds, 2020).

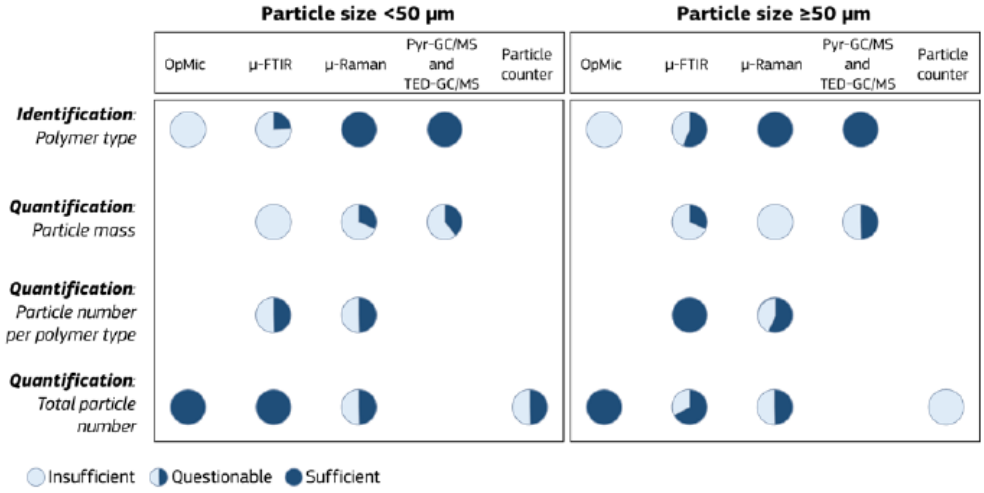
De relativt höga halterna av polypropen som uppmättes i tre prover vid analys hos Eurofins kan bero på kontaminering från provflaskans kork, då halterna även förekom i fältblanken. Provtagaren hade ingen klädsel som kan förklara kontamineringen. Placering av aluminiumfolie mellan skruvkork och flaska enligt ALS protokoll kan vara ett sätt att minimera den möjliga kontamineringskällan. Eurofins har bekräftat denna misstanke och de kommer nu byta till metallock.[5]

Osäkerheterna i mätningarna är svåra att uppskatta. Troligen är provtagning och upparbetning större felkällor än själva analysen när plastpartiklarna väl ligger rena på filter. Pyrolys GC-MS mäter nedbrytningsprodukter som bildas när provet värms upp till en hög temperatur, 600 °C, i en inert atmosfär. De bildade nedbrytningsprodukterna (markörerna) analyseras sedan med GC-MS. I analysprocessen med pyrolys GC-MS kan provets

[5] Personlig kommunikation Simon Gangestad, Eurofins, 2024-06-05

matris, exempelvis naturligt organiskt material, störa analysen av polymeren som ska mätas och det kan bildas mer eller mindre av de markörer som används till att kvantifiera polymeren. Det kan också vara andra ämnen i matrisen som ger signal på samma markör som den polymer som undersöks, där sådana bakgrundssignaler kan vara starkare än den eftersökta markörens signaler[6]. Upparbetningen syftar till att minimera dessa problem, men det kan ändå förekomma matriseffekter som leder till felbestämmelser. Vi har i litteraturen inte hittat någon osäkerhetsskattning av denna analys applicerad på avloppsvatten.

Det finns dock ett flertal publicerade studier som utifrån känt antal tillverkade mikroplaster i rent vatten jämfört flera olika analysmetoder, se exempel i Figur 12 som visar de olika metodernas styrkor och svagheter. Under dessa ideala förhållanden kan flertalet av de tillsatta mikroplastpartiklarna identifieras, men så bra analysprestanda kan inte förväntas i smutsiga vatten som de avloppsvatten och slam som ingått i denna studie.




*Figur 12. Resultat av teknikjämförelse för identifiering av polymertyp, kvantifiering av partikelmassa, kvantifiering av partikelantal per polymertyp och kvantifiering av totalt partikelantal. Den genomsnittliga utvärderingen av varje teknik anges i figuren som otillräcklig (ljusblå), tillräcklig (mörkblå) och tveksam (båda färgerna) (JRC, 2024)*

I

[6] Personlig kommunikation Gunnar Torsén, IVLs lab, 2024-06-05

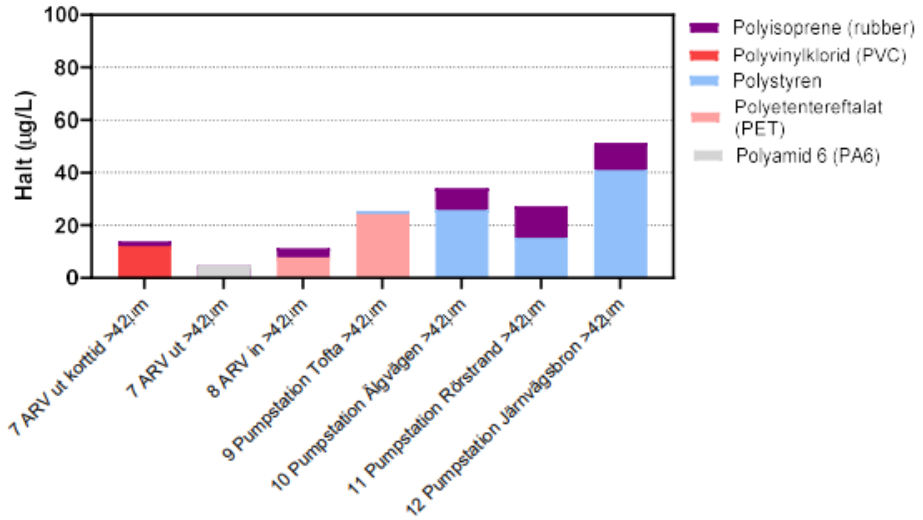
Tabell 88,
Tabell 99 och Figur 1313 redovisas resultat från två tidigare större studier i Sverige avseende mikroplast i avloppsvatten. De visar högre koncentrationer av mikroplast än flertalet rapporteringsgränser angivna av labben i denna studie.

*Tabell 8. Olika polymerer i inkommande vatten (efter 2 mm rensgaller) till Ryaverket analyserad med FTIR (Tumlin  Bertholds, 2020).*

| | µg/l | g/pe, år | kg/d |
|---|---|---|---|
| Polyester | 9,0 | 1,0 | 2,7 |
| Polyeten | 23 | 2,8 | 7,5 |
| Polypropylen | 16 | 1,9 | 5,2 |
| PVC | 4,2 | 0,6 | 1,5 |
| Övriga | 5,9 | 0,7 | 2,0 |
| **Summa** | **58** | **7,1** | **19** |

*Tabell 9. Olika polymerer i inkommande vatten till Sjölundaverket (efter 3 mm galler) analyserad med FTIR (Tumlin and Bertholds, 2020) .*

| | µg/l | g/pe, år | kg/d |
|---|---|---|---|
| Polyester | 72 | 7,6 | 7,4 |
| Polyeten | 7,6 | 0,8 | 0,8 |
| Polypropylen | 17 | 1,8 | 1,8 |
| PVC | 3,1 | 0,3 | 0,3 |
| Polyuretan | 53 | 5,5 | 5,5 |
| Polyamid | 15 | 1,5 | 1,5 |
| Övriga | 11 | 1,5 | 1,1 |
| **Summa** | **180** | **19** | **18** |




*Figur 13. Halt mikroplaster och påvisade plastpolymerers fördelning (µg/l) i spillvattenprover från inkommande och utgående vatten från ARV samt från fyra pumpstationer i Lidköpings tätort. Samlingsprov togs ut under ca 2 h (korttid) (endast punkt 7, ARV utgående) respektive ett dygn och analyserades med pyrolys GC-MS efter filtrering över porstorlek 42 µm. (Jordnära miljökonsult AB, 2020)*

Tumlin och Bertholds (2020) lät genomföra sina analyser vid Aalborg universitet där mikroplast analyserades med 3 olika metoder: partiklar 500–5000 µm med ATR-FTIR, partiklar 10–500 µm med FPA-µFTIR-imaging och däckpartiklar 10–500 µm med pyrolys GC-MS. Upparbetningsmetoden innefattade nedbrytning av organiskt material med väteperoxid på tre olika sätt: $H_2O_2$ utan värme, $H_2O_2$ med värme och Fenton-oxidation (d.v.s. $H_2O_2$ med en järnkatalysator), samt vid behov har proverna även förbehandlats enzymatiskt för att bryta ner cellulosa effektivare. Slutligen har oorganiskt materialet separerats bort med zinkklorid ($ZnCl_2$). För utförlig processbeskrivning se (Ljung et al., 2018).

Utifrån detta skulle man kunna tro att förklaringen till de lägre halterna i denna studie beror på enklare provupparbetning av ALS och Eurofins, vilket i sin tur leder till att färre mikroplaster detekteras även om den teoretiska rapporteringsgränsen är låg. Detta gäller speciellt för Eurofins, vars rapporteringsgräns för flera polymerer ligger en tiopotens lägre än de ALS redovisar.

Det som talar emot denna teori är de relativt höga koncentrationer mikroplast som redovisas i avloppsvatten (Jordnära miljökonsult AB, 2020) i Figur 13 och som analyserats med pyrolys GC-MS hos Eurofins efter filtrering med porstorlek 42µm, vilket borde ge lägre koncentrationer än i denna studie där filterstorlek 27 µm använts. Vi har därför ingen bra förklaring till varför vi fått så få resultat över rapporteringsgränsen i denna studie, då avloppsvattnets sammansättning knappast förändrats så mycket och proverna togs vid normala flödessituationer (ej utspädda vatten).

Storlek på rensgaller vid olika reningsverk kan påverka resultaten och Tumlin och Bertholds (2020) uppskattar att 30% av mikroplasterna avskildes i detta steg vid Ryaverket som har 2 mm spaltvidd, men det kan inte heller förklara resultaten i denna studie, då deltagande verk har liknande spaltvidd och vid Henriksdal togs provet redan innan grovavskiljning.

Enligt Eurofins som analyserar ca 1 000 avloppsvattenprover per år för mikroplast med pyrolys GC-MS är dock förekomsten av mikroplast i projektets prover förväntade till massa och fördelning mellan olika polymerer utifrån deras statistik.[7]

Normalt är provreplikat en bra metod för att säkerställa hur stor varians som är associerad med en viss analys. Mikroplast är dock en heterogen förorening, vilket innebär att två efterföljande prover inte behöver innehålla lika många partiklar. ALS laboratorium vill av detta skäl inte normalisera

[7] Personlig kommunikation Simon Gangestad, Eurofins, 2024-06-05

analyserad koncentrationerna till µg/l när de endast analyserat mindre volymer, vilket ger perspektiv på vilka osäkerheter som uppstår om man, som vanligt förekommande, extrapolerar resultat från en liten provvolym till miljontals kubikmeter avloppsvatten. Provtagningen blir därför en stor källa till osäkerhet, speciellt vid mindre reningsverk där belastningen mikroplast kan förväntas variera mycket över dygnet.

För att få tillräckligt underlag för att kvantifiera mikroplast i avloppsvatten inom miljöövervakning krävs provtagning med stor provvolym avloppsvatten över längre tid. För dricksvatten ska till exempel minsta provvolym vara 1 000 liter (European Commission, 2020).

Statistiska studier visar att det för mindre mikroplaster (1µm-1mm) krävs 100-tals liter vatten för att få representativa prover medan det krävs tusentals liter för större fraktioner (1-5 mm) pga. av deras mer varierande förekomst (Al-Azzawi et al., 2022).

Inom den metodutveckling som utfördes på SWIC i syfte att öka provvolymen kunde det konstateras att filtrering i filterkolonn var en effektiv och relativt enkel metod att upparbeta en större provvolym. De delströmmar som främst kan vara aktuella för upparbetning för att säkerställa ett statistiskt säkert resultat är inkommande och utgående avloppsvatten. Filtreringsförsöken fokuserades främst till inkommande avloppsvatten, då det är mest svårfiltrerat. Det konstaterades att 25 liter prov kan filtreras relativt enkelt på tre metallfilter med 100 µm porstorlek med hjälp av filterkolonn konstruerad av IVL samt cykler av pumpning och backspolning. Denna metod bedöms kunna förfinas ytterligare för att tillåta filter med mindre porstorlek, exempelvis genom användandet av kaskadfiltrering genom flera filter med minskande porstorlek.

Filtrering av utgående vatten kräver användning av finare porstorlek och en betydligt större provvolym. Dock bör samma filterkolonn som används vid filtrering av inkommande vatten vara lämplig även för utgående vatten genom att montera finare filter i kombination med kaskadfiltrering.

Kemisk upparbetning med Fentonreagens gav bra resultat på filtrerbarheten av inkommande avloppsvatten och bör kunna användas på större provvolymer. Dock konstaterades att efterföljande densitetsseparation krävs vilket inte bedöms lämpligt i denna skala pga. att det bildades ett metallslam. Andra metoder så som enzymatisk upparbetning kan vara lämplig för att förenkla efterföljande filtrering men har inte testats i denna studie, då det tar mer tid och vi skulle fokusera på operationella metoder på reningsverk.

# Referenser


Al-Azzawi, M.S.M., Funck, M., Kunaschk, M., der Esch, E.V., Jacob, O., Freier, K.P., Schmidt, T.C., Elsner, M., Ivleva, N.P., Tuerk, J., Knoop, O., Drewes, J.E., 2022. Microplastic sampling from wastewater treatment plant effluents: Best-practices and synergies between thermoanalytical and spectroscopic analysis. Water Research 219, 118549. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118549

ASTM International, 2020. Standard Practice for Collection of Water Samples with High, Medium, or Low Suspended Solids for Identification and Quantification of Microplastic Particles and Fibers.

Ayoub, M., 2022. Fenton process for the treatment of wastewater effluent from the edible oil industry. Water Science and Technology 86, 1388–1401. https://doi.org/10.2166/wst.2022.283

Corami, F., Rosso, B., Bravo, B., Gambaro, A., Barbante, C., 2020. A novel method for purification, quantitative analysis and characterization of microplastic fibers using Micro-FTIR. Chemosphere 238, 124564. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124564

EU, 2024. Europaparlamentets och rådets direktiv (EU) 2024/3019 av den 27 november 2024 om rening av avloppsvatten från tätbebyggelse (omarbetning)

European Commission, 2020. COMMISSION DELEGATED DECISION supplementing Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council by laying down a methodology to measure microplastics in water intended for human consumption.

Ishimura, T., Iwai, I., Matsui, K., Mattonai, M., Watanabe, A., Robberson, W., Cook, A.-M., Allen, H.L., Pipkin, W., Teramae, N., Ohtani, H., Watanabe, C., 2021. Qualitative and quantitative analysis of mixtures of microplastics in the presence of calcium carbonate by pyrolysis-GC/MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 157, 105188. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105188

Jordnära miljökonsult AB, 2020. Kartläggning av flöden av mikroplast i vatten från Lidköpings tätort. Lidköpings kommun.

JRC, 2024. Analytical methods to measure microplastics in drinking water - Publications Office of the EU (JRC No. 136859). Publications Office of the European Union.

Ljung, E., Olesen, K.B., Andersson, P.-G., Fältström, E., Vollertsen, J., Wittgren, H.B., Hagman, M., 2018. Mikroplaster i kretsloppet (No. 2018–13). Svenskt Vatten, Sweden.

Lusher, A.L., Welden, N.A., Sobral, P., Cole, M., 2017. Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. Anal. Methods 9, 1346–1360. https://doi.org/10.1039/C6AY02415G

Magnusson, K., n.d. Mikroskräp i avloppsvatten från trenorska avloppsreningsverk.

Mahon, A.M., O'Connell, B., Healy, M.G., O'Connor, I., Officer, R., Nash, R., Morrison, L., 2017. Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. Environ. Sci. Technol. 51, 810–818. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04048

Rani, M., Ducoli, S., Depero, L.E., Prica, M., Tubić, A., Ademovic, Z., Morrison, L., Federici, S., 2023. A Complete Guide to Extraction Methods of Microplastics from Complex Environmental Matrices. Molecules 28, 5710. https://doi.org/10.3390/molecules28155710

Reddy, A.S., Nair, A.T., 2022. The fate of microplastics in wastewater treatment plants: An overview of source and remediation technologies. Environmental Technology & Innovation 28, 102815. https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102815

Sheriff, I., Yusoff, M.S., Halim, H.B., 2023. Microplastics in wastewater treatment plants: A review of the occurrence, removal, impact on ecosystem, and abatement measures. Journal of Water Process Engineering 54, 104039. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104039

Simon, M., van Alst, N., Vollertsen, J., 2018. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging. Water Research 142, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019

Tiwari, A., 2013. "Fenton's reagent dose calculation with respect to COD value and the process requirement optimization for effective oxidation of Aqueous Mother Liquor Effluent of an API manufacturing industry" at large scale. International Journal of Advanced Research 1, 158–164.

Tumlin, S., Bertholds, C., 2020. Kartläggning av mikroplaster – till, inom och från avloppsreningsverk (No. 2020–8). Svensk Vatten Utveckling.

Zaki, M.R.M., Ying, P.X., Zainuddin, A.H., Razak, M.R., Aris, A.Z., 2021. Occurrence, abundance, and distribution of microplastics pollution: an evidence in surface tropical water of Klang River estuary, Malaysia. Environ Geochem Health 43, 3733–3748. https://doi.org/10.1007/s10653-021-00872-8